



REC'D 16 FEB 2005

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

10 DEC. 2004

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





25 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

INPI
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BRI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 31 DEC 2003 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0315624 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 31 DEC. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET HIRSCH-POCHART 34, rue de Bassano 75008 PARIS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 21783 ATOR 176			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PLAQUES DE POLYMERES FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	4/8 Cours Michelet	
	Code postal et ville	92010 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE 31 DEC 2003
LIEU 75 INPI PARIS 34 SP
N° D'ENREGISTREMENT 0315624
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom	POCHART	
Prénom	François	
Cabinet ou Société	Cabinet HIRSCH-POCHART	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	34, rue de Bassano
	Code postal et ville	75 010 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01.53.23.92.10	
N° de télécopie (facultatif)	01.47.23.49.13	
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR(S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG []
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 30 décembre 2003 VIEILLEFOSSE Jean-Claude		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

PLAQUES DE POLYMERE FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE
FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A
LA CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES
DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS.

5

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à des plaques de polymère fluoré renforcées à l'une de ses faces par des fibres de carbone, à un réacteur chimique résistant à la corrosion acide comprenant lesdites plaques, leurs procédés de fabrication et leurs utilisations dans des procédés en milieu superacide.

Art antérieur et problème technique

Les réactions en milieu superacide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide nécessitent pour être efficaces d'utiliser un milieu réactionnel riche en HF et en SbCl_5 (ou SbCl_xF_y) et des températures élevées (80 à 120°C). L'HF anhydre sous forme de phase liquide forme avec SbCl_5 un milieu superacide très corrosif. Les métaux et alliages usuels anti-corrosion comme les aciers inoxydables, les inconels, le nickel, les hastelloy, etc. n'ont pas une résistance suffisante pour réaliser un réacteur industriel.

25

Une solution (JP 07-233102) consiste à appliquer un revêtement en polymère fluoré à l'intérieur du réacteur en acier inox. Une autre solution (US 4166536, US 3824115) consiste à utiliser un polymère fluoré contenant des particules de substances inorganiques telles que de la silice, du graphite ou du carbone.

Cependant, l'application de ce type de revêtement à l'intérieur du réacteur soulève de nombreux problèmes techniques comme le souligne le brevet WO 99/00344:

- Les dépôts de polymères obtenus par pulvérisation et fusion de poudre de polymère sont poreux, le

métal est attaqué par l'HF et le revêtement se décolle.

- Les dépôts obtenus par fusion et rotomoulage sont plus épais et étanches, mais cette technique se limite aux réacteurs de petites dimensions (<1000 gallons) et, de plus, ces revêtements même épais sont encore légèrement perméables et des acides finissent par pénétrer entre la couche de polymère et la paroi en métal du réacteur et des surpressions se créent et provoquent des gonflements et des déformations importantes du revêtement en polymère fluoré.

Le brevet WO 99/00344 propose d'évacuer ces surpressions par le percement de petits trous dans la paroi du réacteur (1/8 à 1/2 pouce de diamètre).

L'utilisation d'un revêtement en polymère fluoré dans un réacteur industriel n'est en outre possible à ce jour qu'à faible température (20 à 40°C) car le coefficient de dilatation des polymères fluorés est très supérieur à celui de l'acier. Aux températures nécessaires à la fluoration en phase liquide des chloroalcanes (80 à 120°C), la dilatation de l'enveloppe (liner) est très importante et provoque des désordres structurels (plis, tension, déformation, déchirures, arrachements) aggravés par la faible résistance mécanique du polymère à chaud.

Par ailleurs, les problèmes de dilatation différentielle entre le polymère et le métal dans les réacteurs qui entraînent des décollements et arrachements du revêtement sont connus. Des solutions qui utilisent des revêtements multicouches de polymères fluorés, et de résine (US 3779854) et de fibres de verre existent mais sont totalement inadaptées à la mise en œuvre de réactions en milieu super acide tel que l'HF.

Jusqu'à maintenant donc, aucune solution satisfaisante n'a été trouvée pour réaliser des réacteurs résistants sur le plan chimique et mécanique à des milieux corrosifs superacides.

5

Résumé de l'invention.

L'invention a pour but de proposer des plaques de polymères fluorés renforcées à l'une de ses faces de fibres de carbone et un nouveau type de réacteur
10 comprenant ces plaques résistant à la fois sur le plan mécanique et chimique aux milieux corrosifs acides.

Ces plaques peuvent constituer un revêtement interne flottant dans le réacteur, ou bien faire partie intégrante de la paroi du réacteur.

15

L'invention se rapporte donc à :

1. Plaque de polymère fluoré renforcée comprenant à l'une de ses faces une couche de polymère fluoré, et à l'autre face une nappe de fibres de carbone, au
20 moins une partie de la nappe de fibres de carbone étant imprégnée de polymère fluoré.
2. Plaque selon le point 1 dans lequel l'épaisseur imprégnée de polymère représente au moins 10% de
25 l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone, de préférence 10% à 90%, avantageusement de 30 à 70%.
3. Plaque selon le point 1 ou 2, dans lequel le polymère fluoré est choisi dans le groupe consistant en le
30 polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoro-propylvinyl-ether (PFA), les copolymères du
35 tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs mélanges.

4. Plaque selon l'un des points 1 à 3 dans lesquels le polymère fluoré est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP).
- 5 5. Plaque selon l'un des points 1 à 4 dont l'épaisseur totale est comprise entre 1 et 20 mm de préférence 2 à 5 mm.
- 10 6. Plaque selon l'un des points 1 à 5 dans laquelle la nappe de fibres de carbone est sous la forme de nappe tissée ou non tissée, de préférence sous forme de nappe de fibres de carbone croisées.
- 15 7. Plaque selon l'un des points 1 à 6 dans laquelle la nappe de fibres de carbone a une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 mm de préférence 0,5 à 3 mm.
- 20 8. Plaque selon l'un des points 1 à 7 comprenant:
 - une couche de polymère fluoré à l'une des faces de la plaque,
 - une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque, et
 - une couche centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré.
- 25 9. Utilisation de plaque selon l'un des points 1 à 8 pour la confection de revêtements flottants pour des réacteurs, réservoirs, éléments de tuyauteries destinés à être en contact avec des milieux corrosifs
- 30 acides et/ou super acides.
10. Revêtement flottant comprenant une pluralité de plaques selon l'un des points 1 à 8 les dites plaques étant soudées entre elles bord à bord.
- 35 11. Réacteur comprenant:
 - une paroi interne métallique, et

- un revêtement flottant selon le point 10, situé sur tout ou partie de la paroi interne du réacteur, la face du revêtement comprenant les fibres de carbone libres de polymère fluoré étant positionnée contre la paroi interne métallique du réacteur.
12. Réacteur selon le point 11 comprenant en outre:
- une pluralité d'orifices dans la paroi interne, reliés à un réseau de canalisation ;
 - un dispositif de régulation de pression connecté au réseau de canalisation maintenant la pression dans l'espace entre la couche de polymère fluoré et la paroi interne inférieure à la pression régnant à l'intérieur du réacteur.
13. Réacteur comprenant une paroi interne comprenant une ou plusieurs plaques selon l'un des points 1 à 8 renforcée par une couche en matériau composite et fibres de carbone.
14. Réacteur selon le point 13 comprenant autour de la paroi interne une enveloppe supplémentaire externe métallique non jointive.
15. Procédé de fabrication des plaques selon l'un des points 1 à 8 comprenant:
- la mise en contact de la nappe de fibres de carbone avec le polymère fluoré;
 - la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré; et
 - le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.
16. Procédé de fabrication selon le point 15, dans lequel:
- la mise en contact et la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré sont obtenues par

extrusion dudit polymère fluoré sur la nappe de fibres.

17. Procédé de fabrication d'un revêtement flottant selon le point 10 comprenant:
- la fourniture d'au moins une plaque selon l'un des points 1 à 8;
 - la découpe et la mise en forme de cette plaque à l'intérieur d'un réacteur métallique, la face revêtue de tissu de fibres de carbone étant au contact de la paroi métallique du réacteur;
 - éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque.
18. Procédé de fabrication d'un réacteur selon le point 13 comprenant:
- la fourniture d'au moins une plaque selon l'un des points 1 à 8;
 - la découpe et la mise en forme de cette plaque sur une forme, la face en polymère fluoré étant au contact de la forme;
 - éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque;
 - l'application d'au moins une couche de matériau composite et une nappe de fibres de carbone sur ladite face libre, puis polymérisation du matériau composite.
19. Procédé de fluoration en phase liquide dans lequel ladite réaction est mise en œuvre dans un réacteur selon l'un des points 11 à 14.
20. Procédé de fluoration selon le point 20 dans lequel la température est comprise entre 60 et 150°C.

Exposé détaillé de l'invention.

L'épaisseur de la plaque finale de polymère fluoré renforcée peut être de 1 à 20 mm et de préférence 2 à 5mm.

- 5 Les polymères fluorés (PF) utilisés dans l'invention sont des polymères thermoplastiques résistants aux milieux acides notamment choisis dans le groupe consistant en le polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoro-propylvinyl-ether (PFA), les copolymères du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs
10 mélanges.
15

De préférence, le polymère fluoré utilisé est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP) pour ses propriétés de non diffusion de l'antimoine (Sb) dans le polymère. Le FEP
20 utilisé présente de 10 à 15% et de préférence 12 % en poids de hexafluoropropylène.

La couche de PF assure la résistance chimique de la plaque une fois formée et permet de protéger le métal du réacteur de la corrosion grâce à son étanchéité par son
25 action barrière.

Les fibres de carbone sont utilisées sous forme de nappes de fibres (ou tissu), en particulier tissées ou non tissées identiques à celles utilisées habituellement dans l'industrie des matériaux composites en fibres de carbone (automobile, ski, bateau).
30

Les fibres de carbone sont utilisées sous forme de tissage ou d'enroulement selon les techniques classiques de fabrication des composites en fibres de carbone.

35 De préférence, on utilise des nappes de fibres de carbone croisées.

L'épaisseur de la nappe de fibres de carbone peut être comprise entre 0,1 et 10mm, de préférence 0,5 et 3 mm.

L'épaisseur choisie dépend du type d'application ultérieure de la plaque renforcée.

La nappe de fibres de carbone augmente la résistance mécanique de la couche de PF et en particulier sa

5 résistance au fluage à chaud.

Elle permet l'accrochage ultérieur de matériau composite sur la couche de fibres de carbone libre de PF en particulier dans le cas d'un réacteur en composite comme décrit plus loin.

10

Le procédé de fabrication des plaques renforcées peut comprendre la mise en contact des fibres de carbone avec le polymère fluoré; la fusion d'une face de la plaque de polymère fluoré, l'application des fibres de carbone sur
15 la face de polymère fondu; le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.

20

La nappe de fibres de carbone est liée à une face de la plaque de PF par fusion du PF en contact avec la nappe et pénétration du PF fondu à travers au moins une partie de l'épaisseur de la nappe.

Selon un mode préféré de réalisation la plaque de polymère fluoré renforcée comprend:

25

- une couche de polymère fluoré à une face de la plaque;
- une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque;
- une couche centrale constituée de fibres de
30 carbone imprégnées de polymère fluoré.

35

La mise en œuvre peut se faire par chauffage d'une face de la plaque de PF jusqu'à fusion d'une couche superficielle de PF, puis application de la nappe et pressage sous forte pression jusqu'à refroidissement du PF.

On peut aussi avantageusement employer les techniques de coextrusion du PF et de la nappe pendant la fabrication de la plaque de PF.

5 L'imprégnation de la nappe de fibres de carbone par le PF fondu peut être effectuée au moins partiellement.

L'épaisseur d'imprégnation (taux d'imprégnation) est d'au moins 10%, de préférence 10 à 90 % de l'épaisseur de la nappe ou tissu de fibres de carbone et avantageusement de
10 30 à 70 %.

Du fait de l'imprégnation partielle, la partie de la nappe de fibres de carbone non imprégnée peut, grâce à sa porosité, servir d'espace libre (pour les gaz) entre la paroi métallique intérieure du réacteur et la couche
15 étanche de PF, en particulier dans le cas d'un réacteur revêtu d'un liner comme décrit plus loin.

Ainsi le taux d'imprégnation tel que définit plus haut est suffisant pour assurer la solidité de l'accrochage de la nappe sur le PF, pour assurer le renforcement
20 mécanique de la plaque de PF dont les caractéristiques mécaniques à chaud sont trop faibles et enfin pour assurer la stabilité dimensionnelle de la plaque de PF lors de la dilatation du polymère sous l'action de la température.

25 Une fois formées, les plaques renforcées peuvent servir à la fabrication d'un revêtement flottant (dit liner) de réacteur.

Ce liner est réalisé avec une ou plusieurs plaques de PF renforcées de fibres de carbone à une face. Lorsque le
30 liner est réalisé avec plusieurs plaques celles ci sont soudées bord à bord.

En utilisant le FEP on obtient un revêtement particulièrement étanche faisant obstacle en particulier
35 à la diffusion de l'antimoine. Le FEP a aussi l'avantage d'être facile à souder à basse température.

Dans le liner selon l'invention, la nappe de fibres de carbone est très solidement liée à la plaque de PF (extrusion du PF à travers une face de la nappe de fibres de carbone). Cette armature en fibres de carbone assure la stabilité dimensionnelle de la plaque de PF constituant le liner, la dilatation du PF s'effectue seulement sur l'épaisseur de la plaque. On évite ainsi le fluage et la formation de plis lors du chauffage du milieu réactionnel dans le réacteur.

Le liner (ou revêtement flottant) est appliqué à l'intérieur du réacteur ou sur seulement la partie du réacteur en contact avec le milieu corrosif (phase liquide), avantageusement le liner n'est appliqué que sur la cuve du réacteur.

La couche poreuse en tissu de fibres de carbone sur la face externe de la plaque de PF crée un espace perméable aux gaz. Cette couche poreuse améliore la répartition de la pression entre la paroi métallique du réacteur et le liner et évite ainsi la formation de poches de gaz résultant de la diffusion de réactifs à travers la couche barrière de polymère fluoré.

Cet espace permet de collecter l'HF gazeux qui peut diffuser très légèrement à travers le PF sous l'action des hautes pressions de la réaction de fluoration (10 à 15 bars).

Cet espace créé par la couche poreuse permet également au gaz de circuler jusqu'aux orifices percés dans la paroi métallique du réacteur, lorsque de tels orifices sont présents.

Ces orifices sont reliés à un réseau de canalisations permettant éventuellement de contrôler la pression régnant dans cet espace et de la maintenir toujours inférieure à celle qui règne dans le réacteur. Le liner est ainsi toujours plaqué fortement contre la paroi du

réacteur sous l'effet de la pression sans utilisation de colles qui ne résistent pas à la diffusion de l'HF ; il est de plus ainsi facilement démontable.

- 5 Pour ce faire, le réacteur peut comporter un dispositif permettant de maintenir une pression inférieure à la pression du réacteur dans l'espace compris entre la paroi intérieure en métal du réacteur et la paroi externe armée de fibres de carbone du PF du liner.

10

- Les canalisations aboutissent à un réservoir dont la pression est maintenue à une valeur toujours inférieure à celle du réacteur au moyen d'une pompe à vide (réacteur à pression atmosphérique) ou bien d'injection de gaz
15 inerte. Cette différence de pression peut être de 0,1 à 15 bar et de préférence 0,5 à 2 bar.

- Le diamètre des orifices peut être de 1 à 20 mm et une grille peut être placée du côté de l'orifice en contact
20 avec le liner. Le diamètre de cette grille est avantageusement supérieur à celui de l'orifice.

- Le nombre d'orifices percés dans la paroi du réacteur dépend du diamètre de ces orifices et de l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone non imprégnée par le PF. Il
25 peut être de 1 à 20 par m² de paroi et de préférence de 2 à 5 par m².

- La présence de cette couche poreuse permet aussi de réduire le nombre de trous nécessaires à l'évacuation des gaz sans diminuer l'efficacité de l'accrochage du liner
30 sur la paroi métallique du réacteur sous l'action de la pression interne du réacteur.

- Les réacteurs revêtus d'un liner tel que décrit ci-dessus sont capables de supporter des conditions de réactions en
35 milieu super acide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide, telles que des températures allant de 0 à 150°C et de préférence 60 à 120°C et une pression de 1 à 15 bar absolus.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un réacteur (dit réacteur composite) dont la paroi comprend une couche interne de polymère fluoré, une couche
5 centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré et une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré et imprégnée de matériau composite (dite couche composite en fibres de carbone)

- 10 Le matériau composite utilisé est de préférence une résine choisie parmi les résines compatibles avec les milieux (super) acides et en particulier l'HF. On peut utiliser en particulier le polysulfure de phénylène (PPS) et le polyétheréthercétone (PEEK).
- 15 Les fibres de carbone sont sous forme de nappes ou de tissus ou de fils.

Cette couche composite en fibres de carbone assure en particulier la résistance mécanique du réacteur, du
20 réservoir ou des éléments de tuyauterie.

Son épaisseur est calculée en fonction des contraintes et en particulier de la pression d'utilisation du réacteur. Son épaisseur peut aller de quelques millimètres à plusieurs centimètres.

- 25 Dans ce mode de réalisation les liaisons des couches actuelles sont les suivantes:

- la couche de composite est liée à la nappe de fibres de carbone (couche centrale) par la résine au niveau de la face libre de PF de la
30 nappe;
- la couche centrale de la nappe de fibres de carbone est liée à la couche de PF par fusion du PF en contact avec cette nappe et pénétration du PF fondu à travers une partie de
35 la nappe de fibres de carbone.

L'enrobage de la nappe de fibres de carbone par le PF est partiel seulement de façon que la surface de la nappe de

fibres carbone en contact avec la couche de composite ne soit pas recouverte de PF et que l'accrochage du composite sur la nappe puisse s'effectuer par la résine.

5 Ces réacteurs composites peuvent être fabriqués selon le procédé dans lequel:

- dans une première étape, on réalise des plaques de PF renforcée par une nappe de fibres de carbone avec une face de la nappe libre de PF;
- 10 - la couche centrale de la nappe de fibres de carbone est liée à la couche de PF par fusion du PF en contact avec cette nappe et pénétration du PF fondu à travers une partie de la nappe de fibres de carbone. L'épaisseur de
15 cette plaque de PF est de préférence de 2 à 5 mm et celle de la nappe de fibres de carbone de 0,5 à 3 mm ;
- Comme précédemment la nappe de fibres de carbone est fixée sur le PF au moment de
20 l'extrusion de la plaque et la nappe est enrobée par le PF fondu sur une partie de son épaisseur ;
- dans une seconde étape une ou plusieurs de ces plaques sont alors découpées et appliquées sur
25 une forme ayant les dimensions intérieures du réacteur, la face en PF contre la forme, puis éventuellement soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud;
- dans une troisième étape, la couche en
30 composite est alors mise en place par applications successives de matériau composite et de fibres de carbone autour de la forme revêtue de plaques de PF renforcée ;
- puis après séchage et polymérisation, la forme
35 intérieure est démontée pour dégager la paroi interne du réacteur composite.

Le réacteur en composite selon l'invention permet de limiter voire supprimer les problèmes de dilatation différentielle entre le polymère et le métal, évitant ainsi des décollements et arrachements du revêtement.

5

Selon un mode de réalisation particulier, lorsque les réacteurs, les réservoirs ou les éléments de tuyauterie sont utilisés sous des pressions élevées, une enveloppe métallique supplémentaire par exemple en acier peut être ajoutée autour du réacteur en composite.

10

Cette enveloppe n'est pas jointive, un espace de quelques centimètres est prévu pour permettre la dilatation du réacteur en composite. L'enveloppe en acier est dimensionnée pour résister à la pression du réacteur en cas de fuite ou de rupture du réacteur en composite.

15

Un dispositif de détection de fuite peut être ajouté pour détecter la présence de produits chimiques dans l'espace libre entre le réacteur en composite et l'enceinte métallique.

20

Lorsque l'on utilise le FEP comme polymère fluoré dans la fabrication des plaques renforcées, ses principaux défauts, c'est à dire un ramollissement et une dilatation trop importants à chaud, sont surmontés.

25

Ainsi l'emploi du FEP permet de réaliser un revêtement de réacteur (ou de réservoir ou bien d'élément de tuyauterie) efficace particulièrement pour la mise en œuvre des réactions de fluoration des chloroalcane en phase liquide, sous pression et à chaud.

30

Les réacteurs ainsi fabriqués avec les plaques renforcées selon l'invention sont capables de supporter des conditions de réactions en milieu super acide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide, telles que des températures allant de 0 à 150°C et de préférence 60 à 120°C et une pression de 1 à 15 bar absolus.

35

Les plaques selon l'invention sont utilisables pour fabriquer des revêtements flottants (liner) de réacteurs métalliques ou bien pour fabriquer des réacteurs, des réservoirs ou des éléments de tuyauterie en matériau
5 composites utilisés pour la mise en réaction, le stockage ou le transport de produits acides corrosifs, en particulier les mélanges d'acide fluorhydrique et d'halogénure d'antimoine.

Les conditions d'utilisation des réacteurs, réservoirs ou
10 éléments de tuyauterie comprennent des températures de 0 à 150°C et des pressions de 0 à 15 bar.

Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention
15 sans la limiter.

Exemple 1

Préparation des plaques de polymère fluoré renforcées.

On réalise des plaques de FEP revêtues sur une face de
20 tissu de fibres de carbone. (nappe de fibres de carbone tissées)

L'épaisseur de la plaque de FEP est de 3 mm et celle du tissu de carbone de 1 mm.

Le tissu de carbone est fixé sur la plaque de FEP au
25 moment de l'extrusion du FEP et le tissu est enrobé par le FEP fondu sur environ la moitié de son épaisseur.

L'épaisseur totale de la plaque est de 3.3 mm.

Exemple 2

Préparation d'un revêtement flottant (liner).

Les plaques préparées à l'exemple 1 de taille d'environ 3m² sont découpées et appliquées à l'intérieur de la cuve du réacteur, la face revêtue de tissu de fibres de carbone contre la paroi métallique. Les plaques découpées
35 sont soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud pour former un revêtement continu étanche sur toute la surface intérieure de la cuve du réacteur y compris

sur la partie de la cuve en contact avec le joint du couvercle du réacteur.

La découpe des plaques est effectuée de telle sorte que les soudures des plaques soient préférentiellement situées sur des surfaces à grand rayon de courbure.

Exemple 3

Préparation du réacteur composite.

Les plaques préparées à l'exemple 1 de taille d'environ 3m², sont découpées et appliquées sur une forme ayant les dimensions intérieures du réacteur, la face en FEP contre la forme, puis soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud.

La couche en composite est alors mise en place par des applications successives de résine et de tissu de fibres de carbone autour de la forme.

Après séchage et polymérisation, la forme intérieure est démontée.

Exemple 4

Essais de résistance en milieu super acide d'une plaque préparée selon l'exemple 1.

Un échantillon de plaque de FEP revêtu de tissu de fibres de carbone de dimension 2cm x 2cm x 3,3mm est placé pendant 400 h dans un réacteur utilisé pour des réactions de fluoration en phase liquide selon les conditions suivantes:

Température : 80 à 110°C

Pression : 10 à 13 bar

Milieu de fluoration : mélange d'HF anhydre et de SbCl₅
Réactifs soumis à la fluoration : trichloréthylène, dichlorométhane et trichloroéthane.

A l'issue de ces essais on ne constate aucune altération de l'échantillon, ni décollement de la couche de fibres de carbone, ni aucune perte de poids.

REVENDEICATIONS.

1. Plaque de polymère fluoré renforcée comprenant à l'une
5 de ses faces une couche de polymère fluoré, et à
l'autre face une nappe de fibres de carbone, au moins
une partie de la nappe de fibres de carbone étant
imprégnée de polymère fluoré.
- 10 2. Plaque selon la revendication 1 dans laquelle
l'épaisseur imprégnée de polymère représente au moins
10% de l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone,
de préférence 10% à 90%, avantageusement de 30 à 70%.
- 15 3. Plaque selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le
polymère fluoré est choisi dans le groupe consistant
en le polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le
polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du
tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les
20 copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoro-
propylvinyl-ether (PFA), les copolymères du
tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les
polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène
(E-CTFE) et leurs mélanges.
- 25 4. Plaque selon l'une des revendications 1 à 3 dans
laquelle le polymère fluoré est le copolymère de
tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP).
- 30 5. Plaque selon l'une des revendications 1 à 4 dont
l'épaisseur totale est comprise entre 1 et 20 mm de
préférence 2 à 5 mm.
- 35 6. Plaque selon l'une des revendications 1 à 5 dans
laquelle la nappe de fibres de carbone est sous la
forme de nappe tissée ou non tissée, de préférence
sous forme de nappe de fibres de carbone croisées.

7. Plaque selon l'une des revendications 1 à 6 dans laquelle la nappe de fibres de carbone a une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 mm de préférence 0,5 à 3 mm.
- 5 8. Plaque selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant:
- une couche de polymère fluoré à l'une des faces de la plaque,
 - 10 - une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque, et
 - une couche centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré.
- 15 9. Utilisation de plaque selon l'une des revendications 1 à 8 pour la confection de revêtements flottants pour des réacteurs, réservoirs, éléments de tuyauteries destinés à être en contact avec des milieux corrosifs acides et/ou super acides.
- 20 10. Revêtement flottant comprenant une pluralité de plaques selon l'une des revendications 1 à 8, les dites plaques étant soudées entre elles bord à bord.
- 25 11. Réacteur comprenant:
- une paroi interne métallique, et
 - un revêtement flottant selon la revendication 10, situé sur tout ou partie de la paroi interne du réacteur, la face du revêtement comprenant les fibres de carbone libres de polymère fluoré étant
 - 30 positionnée contre la paroi interne métallique du réacteur.
12. Réacteur selon la revendication 11 comprenant en outre:
- 35 - une pluralité d'orifices dans la paroi interne, reliés à un réseau de canalisation ;
 - un dispositif de régulation de pression connecté au réseau de canalisation maintenant la pression

dans l'espace entre la couche de polymère fluoré et la paroi interne inférieure à la pression régnant à l'intérieur du réacteur.

- 5 13. Réacteur comprenant une paroi interne, comprenant une ou plusieurs plaques selon l'une des revendications 1 à 8, renforcée par une couche en matériau composite résine et fibres de carbone
- 10 14. Réacteur selon la revendication 13 comprenant autour de la paroi interne une enveloppe supplémentaire externe métallique non jointive.
- 15 15. Procédé de fabrication des plaques selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant:
- la mise en contact de la nappe de fibres de carbone avec le polymère fluoré;
 - la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré; et
 - 20 - le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.
16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, dans lequel:
- 25 - la mise en contact et la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré sont obtenues par extrusion dudit polymère fluoré sur la nappe de fibres.
- 30 17. Procédé de fabrication d'un réacteur selon l'une des revendications 10 à 12 muni d'un revêtement flottant selon la revendication 10 comprenant:
- la fourniture d'au moins une plaque selon l'une des revendications 1 à 8;
 - 35 - la découpe et la mise en forme de cette plaque à l'intérieur d'un réacteur métallique, la face revêtue de tissu de fibres de carbone étant au contact de la paroi métallique du réacteur;

- éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque.

5 18. Procédé de fabrication d'un réacteur selon la revendication 13 comprenant:

- la fourniture d'au moins une plaque selon l'une des revendications 1 à 8;
- la découpe et la mise en forme de cette plaque sur une forme, la face en polymère fluoré étant au contact de la forme;
- 10 - éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque;
- l'application d'au moins une couche de matériau composite et de fibres de carbone sur ladite face
- 15 libre, puis polymérisation du matériau composite.

19. Procédé de fluoration en phase liquide dans lequel ladite réaction est mise en œuvre dans un réacteur selon l'une des revendications 11 à 14.

20

20. Procédé de fluoration selon la revendication 20 dans lequel la température est comprise entre 60 et 150°C.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1. / .2.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)

21783 ATOR 176

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PLAQUES DE POLYMERES FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE FABRICATION,
 REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA CORROSION, LEURS
 PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS
 CES REACTEURS

LE(S) DEMANDEUR(S) :

ATOFINA
 4/8 Cours Michelet
 92800 PUTEAUX
 FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom		DEVIC
Prénoms		Michel
Adresse	Rue	22 rue Georges Clémenceau
	Code postal et ville	69110 SAINT-FOY-LES-LYON - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		BONNET
Prénoms		Philippe
Adresse	Rue	12 rue Capitaine Robert Cluzan
	Code postal et ville	69007 LYON - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		LACROIX
Prénoms		Eric
Adresse	Rue	1107 Route d'Anse
	Code postal et ville	69480 AMBERIEUX D'AZERGUES - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)**DU (DES) DEMANDEUR(S)****OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

J-C. VIEILLEFOSSE
 02-1100

Paris, le 30 décembre 2003

VIEILLEFOSSE Jean-Claude



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235°03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

 (À fournir dans le cas où les demandeurs et
 les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		21783 ATOR 176
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PLAQUES DE POLYMERE FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS		
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8 Cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		PERDRIEUX
Prénoms		Sylvain
Adresse	Rue	707 rue de la Maçonnière
	Code postal et ville	6 9 3 9 0 CHARLY - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
 J.C. VIEILLEFOSSE 02-1100		
Paris, le 30 décembre 2003 VIEILLEFOSSE Jean-Claude		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021
1022
1023
1024
1025
1026
1027
1028
1029
1030
1031
1032
1033
1034
1035
1036
1037
1038
1039
1040
1041
1042
1043
1044
1045
1046
1047
1048
1049
1050
1051
1052
1053
1054
1055
1056
1057
1058
1059
1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083
1084
1085
1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
1098
1099
1100
1101
1102
1103
1104
1105
1106
1107
1108
1109
1110
1111
1112
1113
1114
1115
1116
1117
1118
1119
1120
1121
1122
1123
1124
1125
1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
1155
1156
1157
1158
1159
1160
1161
1162
1163
1164
1165
1166
1167
1168
1169
1170
1171
1172
1173
1174
1175
1176
1177
1178
1179
1180
1181
1182
1183
1184
1185
1186
1187
1188
1189
1190
1191
1192
1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210
1211
1212
1213
1214
1215
1216
1217
1218
1219
1220
1221
1222
1223
1224
1225
1226
1227
1228
1229
1230
1231
1232
1233
1234
1235
1236
1237
1238
1239
1240
1241
1242
1243
1244
1245
1246
1247
1248
1249
1250
1251
1252
1253
1254
1255
1256
1257
1258
1259
1260
1261
1262
1263
1264
1265
1266
1267
1268
1269
1270
1271
1272
1273
1274
1275
1276
1277
1278
1279
1280
1281
1282
1283
1284
1285
1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292
1293
1294
1295
1296
1297
1298
1299
1300
1301
1302
1303
1304
1305
1306
1307
1308
1309
1310
1311
1312
1313
1314
1315
1316
1317
1318
1319
1320
1321
1322
1323
1324
1325
1326
1327
1328
1329
1330
1331
1332
1333
1334
1335
1336
1337
1338
1339
1340
1341
1342
1343
1344
1345
1346
1347
1348
1349
1350
1351
1352
1353
1354
1355
1356
1357
1358
1359
1360
1361
1362
1363
1364
1365
1366
1367
1368
1369
1370
1371
1372
1373
1374
1375
1376
1377
1378
1379
1380
1381
1382
1383
1384
1385
1386
1387
1388
1389
1390
1391
1392
1393
1394
1395
1396
1397
1398
1399
1400
1401
1402
1403
1404
1405
1406
1407
1408
1409
1410
1411
1412
1413
1414
1415
1416
1417
1418
1419
1420
1421
1422
1423
1424
1425
1426
1427
1428
1429
1430
1431
1432
1433
1434
1435
1436
1437
1438
1439
1440
1441
1442
1443
1444
1445
1446
1447
1448
1449
1450
1451
1452
1453
1454
1455
1456
1457
1458
1459
1460
1461
1462
1463
1464
1465
1466
1467
1468
1469
1470
1471
1472
1473
1474
1475
1476
1477
1478
1479
1480
1481
1482
1483
1484
1485
1486
1487
1488
1489
1490
1491
1492
1493
1494
1495
1496
1497
1498
1499
1500
1501
1502
1503
1504
1505
1506
1507
1508
1509
1510
1511
1512
1513
1514
1515
1516
1517
1518
1519
1520
1521
1522
1523
1524
1525
1526
1527
1528
1529
1530
1531
1532
1533
1534
1535
1536
1537
1538
1539
1540
1541
1542
1543
1544
1545
1546
1547
1548
1549
1550
1551
1552
1553
1554
1555
1556
1557
1558
1559
1560
1561
1562
1563
1564
1565
1566
1567
1568
1569
1570
1571
1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579
1580
1581
1582
1583
1584
1585
1586
1587
1588
1589
1590
1591
1592
1593
1594
1595
1596
1597
1598
1599
1600
1601
1602
1603
1604
1605
1606
1607
1608
1609
1610
1611
1612
1613
1614
1615
1616
1617
1618
1619
1620
1621
1622
1623
1624
1625
1626
1627
1628
1629
1630
1631
1632
1633
1634
1635
1636
1637
1638
1639
1640
1641
1642
1643
1644
1645
1646
1647
1648
1649
1650
1651
1652
1653
1654
1655
1656
1657
1658
1659
1660
1661
1662
1663
1664
1665
1666
1667
1668
1669
1670
1671
1672
1673
1674
1675
1676
1677
1678
1679
1680
1681
1682
1683
1684
1685
1686
1687
1688
1689
1690
1691
1692
1693
1694
1695
1696
1697
1698
1699
1700
1701
1702
1703
1704
1705
1706
1707
1708
1709
1710
1711
1712
1713
1714
1715
1716
1717
1718
1719
1720
1721
1722
1723
1724
1725
1726
1727
1728
1729
1730
1731
1732
1733
1734
1735
1736
1737
1738
1739
1740
1741
1742
1743
1744
1745
1746
1747
1748
1749
1750
1751
1752
1753
1754
1755
1756
1757
1758
1759
1760
1761
1762
1763
1764
1765
1766
1767
1768
1769
1770
1771
1772
1773
1774
1775
1776
1777
1778
1779
1780
1781
1782
1783
1784
1785
1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800
1801
1802
1803
1804
1805
1806
1807
1808
1809
1810
1811
1812
1813
1814
1815
1816
1817
1818
1819
1820
1821
1822
1823
1824
1825
1826
1827
1828
1829
1830
1831
1832
1833
1834
1835
1836
1837
1838
1839
1840
1841
1842
1843
1844
1845
1846
1847
1848
1849
1850
1851
1852
1853
1854
1855
1856
1857
1858
1859
1860
1861
1862
1863
1864
1865
1866
1867
1868
1869
1870
1871
1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100
2101
2102
2103
2104
2105
2106
2107
2108
2109
2110
2111
2112
2113
2114
2115
2116
2117
2118
2119
2120
2121
2122
2123
2124
2125
2126
2127
2128
2129
2130
2131
2132
2133
2134
2135
2136
2137
2138
2139
2140
2141
2142
2143
2144
2145
2146
2147
2148
2149
2150
2151
2152
2153
2154
2155
2156
2157
2158
2159
2160
2161
2162
2163
2164
2165
2166
2167
2168
2169
2170
2171
2172
2173
2174
2175
2176
2177
2178
2179
2180
2181
2182
2183
2184
2185
2186
2187
2188
2189
2190
2191
2192
2193
2194
2195
2196
2197
2198
2199
2200
2201
2202
2203
2204
2205
2206
2207
2208
2209
2210
2211
2212
2213
2214
2215
2216
2217
2218
2219
2220
2221
2222
2223
2224
2225
2226
2227
2228
2229
2230
2231
2232
2233

PCT/FR2004/003169

